

УЛУЧШЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНО-ИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ПУТЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ

Свищев А. С., Матвеев Е. С., Кочетова Н. А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
kris21049771@gmail.com

Аннотация: Получен композиционный образец на основе кислородноионного проводника $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и гетерогенной добавки La_2MoO_6 . Исследованы его электрические свойства. Выяснено, что композит является кислородноионным проводником и обладает улучшенной электропроводностью по сравнению с индивидуальными фазами.

Ключевые слова: композиционный электролит, гетерогенное допирование, кислородно-ионная проводимость, LAMOX

IMPROVEMENT OF TRANSPORT PROPERTIES OF OXYGEN-ION CONDUCTOR $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ BY HETEROGENEOUS DOPING METHOD

Svishchev A., Matveev E., Kochetova N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
kris21049771@gmail.com

Abstract: The composite sample based on oxygen-ion conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and heterogeneous dopant La_2MoO_6 was prepared. Its electrical properties were investigated. It was found that the composite is an oxygen-ionic conductor and has improved electrical conductivity compared to the initial phases.

Key words: composite electrolyte, heterogeneous doping, oxygen-ion conductivity, LAMOX

Кислородно-ионные проводники являются объектами интенсивных исследований. Материалы на их основе находят применение как твёрдые электролиты в составе твердооксидных топливных элементов, а также используются в качестве функциональных элементов многих других электрохимических устройств: кислородных насосов, анализаторов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при риформинге метана и др.

Целью настоящей работы являлось приготовление композита на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ с использованием La_2MoO_6 в качестве гетерогенного допанта, изучение электрических свойств синтезированного образца при варьировании температуры и парциального давления кислорода.

Соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (структурный тип $\beta\text{-SnWO}_4$, пр.гр. P2_13), обладает собственными вакансиями по кислороду, которые обуславливают высокую ионную проводимость его высокотемпературной β -модификации ($T_{\text{ф.п.}} \sim 580^\circ\text{C}$) [1]. Однако наличие фазового перехода ограничивает возможности применения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, поэтому существует необходимость изучить условия стабилизации высокопроводящей модификации.

Одним из способов достижения данной цели является метод гетерогенного допирования (создание композитов), который уже показал свою эффективность в схожих системах [2]. В качестве допирующего агента в настоящей работе был выбран молибдат лантана La_2MoO_6 , который, согласно фазовой диаграмме образует с $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ перитектическую систему с температурой распада выше 1400°C [3].

Композиционный образец, содержащий 20 мол.% La_2MoO_6 , был приготовлен механическим смешением из соответствующих количеств La_2MoO_6 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (синтез индивидуальных фаз осуществляли по твердофазной технологии из оксидов соответствующих металлов). Брикетированный гетерофазный образец был обработан при температуре 1050°C в течение 10 часов.

Фазовый состав композита был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции (D8 Advance, Bruker, Германия), обработка данных показала, что полученный образец содержит две фазы: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и La_2MoO_6 .

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц на воздухе при варьировании температуры в интервале $200 - 900^\circ\text{C}$.

Анализ температурных зависимостей общей электропроводности показал, что введение добавки La_2MoO_6 не приводит к исчезновению скачка электропроводности, связанного со структурным переходом, однако обеспечивает рост значений во всем интервале температур (Рисунок 1).

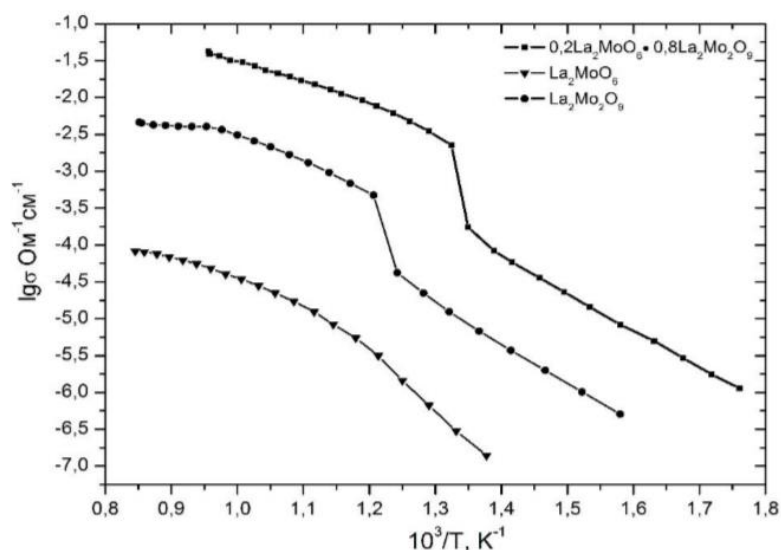


Рисунок 1 – Температурная зависимость электропроводности композита в сравнении с индивидуальными фазами

Изучение типа проводимости проводили, измеряя электропроводность в зависимости от парциального давления кислорода (pO_2). Задание и контроль значений pO_2 в интервале $0.21-10^{-5}$ атм. проводили датчиком парциальных давлений кислорода Zirconia-M (ООО «Исследовательские технологии», Россия).

Из полученных данных следует, что электропроводность образца не зависит от парциального давления кислорода, что указывает на ее ионный характер (Рисунок 2).

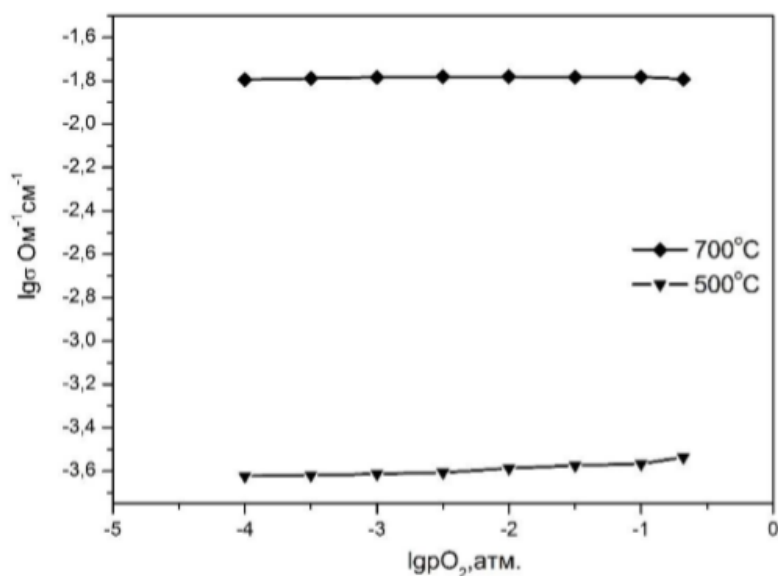


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода композита для различных температур

Преимущественно ионный характер проводимости был также подтвержден при измерении чисел переноса методом ЭДС (Рисунок 3).

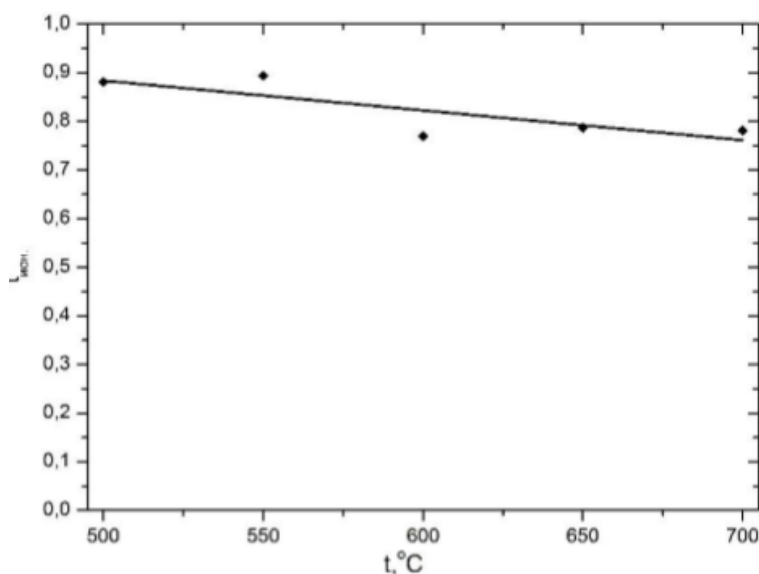


Рисунок 3 – Зависимость ионных чисел переноса для композита с 20 мол. % допанта для различных температур

Таким образом, результаты работы подтверждают перспективность метода гетерогенного допирования для улучшения свойств фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, а также правомерность выбора La_2MoO_6 в качестве гетерогенной добавки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, et al. Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) // Solid State Ionics. – 2003. – V. 161, N 3-4. – P. 231-241.
2. Partin G.S., Animitsa I.E., Kochetova N.A. The effect of heterogeneous doping on transport properties of lanthanum dimolybdate // J. Sib. Fed. Univ. Chem. – 2019. – V. 12, N 2. – P. 221-230.
3. Mohammed J. S. A study of high temperature reactions oxidizedispersionstrengthened molybdenum at reduced oxygen partial pressuers : the-sis... Master of Science. – Atlanta, Georgia, the USA, 2004. – 74 P.